

⑪ 特許公報 (B2)

平5-48582

⑤Int. Cl. 5

H 01 M	6/18
C 03 C	3/12
	3/16
	4/14
H 01 B	1/08
	1/10

識別記号

庁内整理番号

A

7244-5C
7244-5G

⑪④公告 平成5年(1993)7月21日

発明の数 2 (全5頁)

⑥発明の名称	リチウムカチオン伝導性ガラス質固状電解質		
⑦特許主張	②特 願 昭61-151290 ②出 願 昭61(1986)6月27日	⑤公 開 昭62-8452 ⑤昭62(1987)1月16日	
⑧優先権主張	②1985年6月28日③米国(US)③749774		
⑨発明者	ジェームズ、ロバー ト、アクリッジ		
⑩出願人	ユニオン、カーバイ ド、コーポレーション		
⑪代理人	弁理士 佐藤 一雄 審査官 板橋 一隆		
	外2名		

1

2

⑥特許請求の範囲

1 下記の組成物のガラス質リチウムカチオン導体を有し、

aX、bLi₂S、Y

ここに、XはP₂S₅およびSiS₂から成るグループから選ばれ、

aは約0.5乃至約2、

bは0.25乃至2、また

Yは少なくとも1種の酸素含有リチウム化合物とし、

またここに、前記組成物は25°Cにおいて少なくとも0.75×10⁻⁴ohm⁻¹cm⁻¹のイオン伝導率を有する三元固状電解質。

2 YはLi₂CO₃、Li₂O、LiOH、Li₂SiO₃、Li₂SO₄および

Li₄SiO₄から成るグループから選定された特許請求の範囲第1項記載の固状電解質。

3 XはSiS₂である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の固状電解質。

4 XはP₂S₅である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の固状電解質。

5 ガラス質リチウムカチオン導体はLi₂SiS₃・0.1875Li₂CO₃である特許請求の範囲第1項又は第

2項記載の固状電解質。

6 負極と、正極と、下記の組成物の三元ガラス質リチウムカチオン導体とを含む固状電池。

aX、bLi₂S、Y

ここに、XはP₂S₅およびSiS₂から成るグループから選ばれる。

aは約0.5乃至約2、

bは0.25乃至2、また

Yは少なくとも1種の酸素含有リチウム化合物とし、

またここに、前記組成物は25°Cにおいて少なくとも0.75×10⁻⁴ohm⁻¹cm⁻¹のイオン伝導率を有する。

7 YはLi₂CO₃、Li₂SiO₃、LiOH、Li₂O、Li₂SO₄および

Li₄SiO₄から成るグループから選定された特許請求の範囲第6項記載の固状電池。

8 XはP₂S₅である特許請求の範囲第6項または第7項記載の固状電池。

9 XはSiS₂である特許請求の範囲第6項または第7項記載の固状電池。

10 ガラス質リチウムカチオン導体はLi₂SiS₃・0.1875Li₂CO₃である特許請求の範囲第

6 項または第 7 項記載の固状電池。

1 1 負極は、リチウム、リチウム合金、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよび銀から成るグループから選ばれる特許請求の範囲第 6 項記載の固状電池。

1 2 正極は、 TiS_2 、 MoS_3 、 $PVP+I_2$ 、 $PVP+I_2+TiS_2$ 、 TiS_2+MoS_3 、 FeS_2 、 Sb_2S_3 および MnO_2 から成るグループから選ばれる特許請求の範囲第 6 項記載の固状電池。

1 3 負極はリチウムであり、正極は

TiS_2 である特許請求の範囲第 6 項または第 7 項記載の固状電池。

1 4 負極はリチウムであり、正極は

TiS_2+MoS_3 である特許請求の範囲第 6 項または第 7 項記載の固状電池。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、下記の組成物のガラス質リチウムカチオン導体を有し、

aX 、 bLi_2S 、 Y

ここに、 X は P_2S_5 および SiS_2 から成るグループから選ばれ、

a は約 0.5 乃至約 2、

b は 0.25 乃至 2、また

Y は Li_2CO_3 、 Li_2O 、 $LiOH$ 、 Li_2SiO_3 、 Li_2SO_4 および

Li_4SiO_4 などの酸素含有リチウム化合物であり、またここに、前記組成物は $25^\circ C$ において少なくとも $0.75 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ のイオン伝導率を有する三元固状電解質に関するものである。

(従来技術と問題点)

イオン伝導性は通常、液状塩溶液中のイオン流と関連している。イオン伝導体の実際的用途の多くにおいては、すなわち乾電池用の電解質としての用途においては、液体の取り扱いおよび包装に関する問題を克服するため、液状溶液がベーストまたはゲル状基質の形に不動態化され、またはセパレータの中に吸収されている。しかし、不動態化の後でさえも、この系はなお漏れの可能性があり、塩の乾燥または再結晶の故に、限られた貯蔵寿命を有し、電解質の液状範囲に対応する限られた温度範囲内の使用にのみ適している。さらに多量の不動態化剤の使用は小型化の目的に沿わない。

さらに改良型電子回路の設計は、一般に電子装置の電流要求量を低下させた。またこの事が、通常ミクロアンペア程度の電流しか出さない固状電解質電源の使用を促進した。これらの固状電解質系は、液相の不存在により電解質漏れおよび内部ガス発生の問題を有しないという固有の利点を持つている。またこの種の電源は、通常の液状電解質電源よりも遙かに長い寿命を有する。

液状系の欠点を避けようとして多くの研究者は、常温で固体であつて通常使用される液状系に近いイオン伝導率を有する化合物を発見しようとして多数の固体化合物を調査した。固状電解質は電池を内部短絡させないように本質的に電子絶縁性でなければならないと同時に、電池を作動させるためには結晶格子中のイオン泳動を可能としなければならない。常温で固体のある種の金属塩が実際にバッテリーに使用するに十分な高さのイオン伝導率を有することが発見された。例えば、米国特許第 3723185 号は、一般式 $AgI - MCN - AgCN$ に対応する化合物またはその変形の固状電解質を開示している。この式において、 M はカリウム、ルビジウム、セシウム、またはその混合物である。

米国特許第 4331750 号は、固状電解質として使用するに適し、下記の一般式を有するカチオン伝導性ガラス質組成物を開示している。

aP_2S_5 、 bLi_2S 、 $cLiX$

ここに、 X は塩素、臭素、またはヨウ素であり、

30 c は 0 より大または 0 に等しく、
比率 $b / (a + b)$ は 0.61 と 0.70 との間にあり、

比率 $c / (a + b + c)$ は、組成 aP_2S_5 、 bLi_2S 中の LiX のガラス相溶解度に対応した限度より小、またはこれと同等である。

米国特許第 4465746 号は、下記のガラス質リチウムカチオンを主成分とする固状電解質を開示している。

SiS_2 、 xLi_2S 、 $yLiI$

40 ここに、 x は 0.8 ～ 1.5、
 y は 0 ～ 約 2、また
ここに、前記組成物は $25^\circ C$ において少なくとも $0.75 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の伝導率を有する。

米国特許第 4513070 号は、下記の一般式を有す

るガラス質物質を使用する電気化学的装置を開示している。



個々に、AはSi、Ge、P、S、B、Nb、As、V、CrまたはMo；RはO、SまたはSe；NはLi、Na、KまたはAg、またはYはI、Br、Cl、F、ClO₄、CF₃SO₃、SCNまたはSO₄であり、但しこの物質は少なくとも二つの塩N_m、Y_pを含有するものとする。a、b；m、c；n、pは対応のグループの中の成分の化学量論的量に対応する指数を表し、またx、y、zはその合計が1に等しく、ガラス物質のそれぞれ形成系、変性形およびドーピング系を成す化合物の全体モル分率に対応する指数を表し、これらの指数の値は、与えられた物質のガラス質範囲と両立するものである。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、固体電池系において固状電解質として使用する事のできる新規なガラス質組成物を提供するにある。

本発明の他の目的は、酸化リチウム化合物を含有し、25°Cにおいて少なくとも

$0.75 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ のイオン伝導率を有するSiS₂またはP₂S₅を主成分とするガラス質リチウムカチオン伝導体を提供するにある。

前記の目的およびその他の目的は下記の説明からさらに明らかとなろう。

〔発明の概要〕

本発明は、下記の組成のガラス質リチウムカチオン導体を有し、



ここに、XはP₂S₅およびSiS₂から成るグループから選ばれ、

aは約0.5乃至約2、

bは0.25乃至2、また

YはLi₂CO₃、Li₂O、LiOH、Li₂SiO₃、Li₂SO₄、

およびLi₂SiO₄などの酸素含有リチウム化合物であり、またここに、前記組成物は25°Cにおいて少なくとも $0.75 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ のイオン伝導率を有する三元固状電解質に関するものである。

前記の組成において、bは好ましくは約1～約2の範囲内にある。本明細書においてガラス質とガラス（非結晶）状態を意味し、また融解状態から急速に冷却されたもので結晶の形成が防止され

た物質を意味するものとする。

XがSiS₂であるとき、SiS₂とLi₂SまたはLi₂SiS₃のガラス質組成物を作るには、まず1気圧で、二硫化ケイ素(SiS₂)と硫化リチウム(Li₂S)とを1:1モル比で不活性ガスを充填されたドライ・ボックスの中で混合する。次に、この混合物をガラス質炭素ルツボの中に配置し、次にこれを不活性ガス反応室に入れる。SiS₂がLi₂Sと反応して

10 Li₂SiS₃を形成するに十分な時間、この混合物を高温で加熱する。一般にこの混合物を約950°Cで約6時間、加熱することができる。次に、Li₂SiS₃を常温（約20°C）まで急冷し、ガラス質固体を形成する。所望ならば、このガラス質

15 Li₂SiS₃とリチウム化合物とと一緒に粉碎し、この混合物をガラス質炭素ルツボの中に配置し、次にLi₂SiS₃物質中のリチウム化合物固溶体を形成するに十分な高温と時間、加熱することにより、リチウム化合物を添加することができる。次に、この物質を常温まで急冷する。

一般に、混合物を約950°Cで約6時間、加熱し、常温まで急冷する。

前記の技術を用いて、Li₂SとSiS₂とをLi₂CO₃、Li₂SiO₃、LiOHまたはLi₂Oと共に融解して、すべて $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以上のイオン伝導率を有するガラス質組成物を生じる事ができる。Li₂CO₃をLi₂SiS₃に添加し、これを融解する結果、すぐれたイオン伝導率を有する赤褐色ガラスが得られた。また、Li₂S+SiS₂を950°Cで融解し、次に冷水によって20°Cにまで冷却すれば結晶性および/または不透明な物質が得られる事が多いが、Li₂CO₃を含有する物質の融解と急冷は透明な赤みがかった褐色ガラスを生じるのであるから、Li₂CO₃はガラス質生成物の形成を助長する。実際に、Li₂CO₃を含有する融解物質をゆっくり冷却しても透明な赤みがかった褐色ガラスを生じる。このようにして、炭酸リチウムは、融成物の急冷の必要が低下される程度にガラス状態の形成と保持を大きく予想外に助長する。またメタケイ酸リチウムLi₂SiO₃も、Li₂SiS₃を含有する高度のカチオン伝導性のガラスを形成する。

P₂S₅ベースガラス質組成物を作るには、P₂S₅、Li₂Sおよびリチウム化合物を700～850°Cの温度で一緒に融解し、次に焼きもどし、次に約100°C

の温度で焼鈍する。所望ならば、最初に成分 P_2S_5 と Li_2S を加熱し、次にリチウム化合物を添加する事ができる。しかし、 P_2S_5 含有物質の合成は P_2S_5 の揮発性の故に密封容器中で実施されなければならない。

本発明において使用される好ましいリチウム化合物は、 Li_2CO_3 、 Li_2SiO_3 、 $LiOH$ および Li_4SiO_4 である。 Li_2CO_3 、 Li_2SiO_3 および Li_4SiO_4 はネットワーク形成剤であつてドーバントではないと考えられるので、これらは最も好ましいリチウム化合物である。ネットワーク形成剤は、ネットワーク形成剤のアニオン、すなわち $O^=$ 、 $S^=$ などがネットワーク形成剤のカチオンの間にブリッジを形成する結果、長大なネットワークを形成する事により不規則組織の巨大分子ネットワークを形成する化合物である。ネットワーク変性剤はネットワーク形成剤の中に導入されるイオン化合物であつて、ネットワーク形成剤のカチオンと対応のネットワーク形成剤アニオンとの間のブリッジの一部を裂開して巨大分子ネットワークの中に自己のアニオンを導入し、この変性剤アニオンをネットワーク形成剤カチオンに結合する事により巨大分子ネットワークの中に共有結合を導入する化合物である。ネットワードーバントは、ネットワーク形成剤またはネットワーク形成剤+ネットワーク変性剤に添加されて可動カチオンを追加するが、そのアニオンは巨大分子組織の中に合体されることはなく、特にハロゲン化塩の場合にはむしろ可塑剤に類似した役割を果す化合物である。

本発明の固状電解質と共に使用するに適した負極物質はリチウム、銀、ナトリウム、カリウム、およびルビジウムを含む。好ましい負極物質はリチウムとリチウム合金である。

本発明の固状電解質と共に使用するに適した正極物質は、ポリ (N-ビニルビロリドン) (PVP)+ヨウ素、PVP+ヨウ素+ TiS_2 、 FeS_2 、 Sb_2S_3 、 TiS_2 、 MoS_3 、 TiS_2+MoS_3 、ハロゲンとの有機電荷移動錯体、および MnO_2 である。

実施例 1

ガラス質 Li_2SiS_3 を作るため、30 g の SiS_2 と 15 g の Li_2S を 1 : 1 モル比でヘリウム充填ドライ・ボックス中で混合した。この混合物をガラス質炭素ルツボの中に入れ、このルツボをガラス質シリカ反応管の中に入れた。この反応管を閉鎖

し、通常の排気口と、ヘリウム送入用の通常の小型送入管を取り付けた。

5 SiS_2 と Li_2S の混合物を 1 気圧のヘリウムのもとに、950°C で 6 時間加熱し、次に反応管を冷水中に浸漬する事により常温 (20°C) まで急冷した。得られたガラス質 Li_2SiS_3 固状電解質を粉碎した。

得られたガラス質 Li_2SiS_3 5 g を 1 g の Li_2CO_3 と混合した。この混合物を粉碎し、ガラス質炭素 10 ルツボの中に配置し、反応管の中に入れた、1 気圧のヘリウム圧のもとに、前記混合物を 950°C で、6 時間加熱し、次に反応管を冷水中に浸漬する事により常温 (20°C) まで急冷した。得られたガラス質 $0.375Li_2CO_3 \cdot Li_2SiS_3$ 固状電解質を粉碎し、 15 ベレット化し、25°C で $0.75 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ のイオン伝導率を有する事が発見された。

さらに詳しくは、イオン伝導率の測定のため、通常の鋼金型の中で鋼ラムを使用して二硫化チタン電極間の粉末物質を 13000psi で (単軸圧を加える事により) ベレット化した。 TiS_2 電極と共に固状電解質を金型から取り出し、ポリエチレンバックの中に密封した。バック中に密封されたサンプルを密封フタを備えアルコールを充填されたポリデトラフルオロエチレンシリンダの中に配置した。これを鋼ラムを備えた大型鋼金型の中に配置した。サンプルを含むアルコール充填ポリデトラフルオロエチレンシリンダを

54000psi に圧縮した結果、ガラスサンプルディスクとその対応の電極の等方圧 (isostatic) 圧縮 30 を生じた。 TiS_2 / 固状電解質 / TiS_2 サンプルを、良好な接点を備え弾発されたホルダーの中に配置した。J. E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, 30, 2657 (1969) によつて始めて固状電解質の応用された複雑面技術を用いて、サンプルのイオン伝導率を測定した。現在では、この複雑面技術は固状電解質のイオン伝導率の測定のため世界的に利用されている。

実施例 2

実施例 1 と同様にして他の各種のガラス質組成物を作り、各組成物のイオン伝導率を実測した。それぞれの組成とイオン伝導率実測値を表 1 に示す。

表 1
25°Cにおけるイオン伝導率

ガラス質組成	イオン伝導率 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{Li}_2\text{SiS}_3 + 0.1875\text{Li}_2\text{CO}_3$	2.35×10^{-4}
$\text{Li}_2\text{SiS}_3 + 0.375\text{Li}_2\text{O}$	2×10^{-4}
$\text{Li}_2\text{SiS}_3 + 0.75\text{LiOH}$	1.5×10^{-4}
$\text{Li}_2\text{SiS}_3 + 0.375\text{Li}_2\text{SiO}_3$	2.1×10^{-4}

実施例 3

直径0.787インチ×高さ0.063インチのコイン型 10
電池を下記のように作つた。若干の固状電解質を
含有する TiS_2 から成る正極を使用した。この
 TiS_2 正極および実施例 1 と同様にして作られた
 $0.1875\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{SiS}_3$ 電解質セパレータ層とリ
チウム負極とを、米国特許第4477545号に記載の 15
ようにして80000psiで等方圧圧縮し、次に電池ハ
ウジングの中に組立てた。この電池を常温で
30Kohm負荷を通して1.4ボルトカットオフまで
連続放電させた。時間に対して読まれた電圧値を

表 2に示した。

表 2	
$\text{Li}/0.1875\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{SiS}_3/\text{TiS}_2$	時間(時)
電圧(ボルト)	
2.37	0
2.18	24
2.02	48
1.88	72
1.63	96
1.41	112

本発明は前記の説明のみに限定されものでなく、その主旨の範囲内において任意に変更実施できる。

Set Items Description
--- -----

1/3, AB/1
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004837367
WPI Acc No: 1986-340708/198652
XRAM Acc No: C86-147674
XRPX Acc No: N86-254262

Vitreous solid lithium cation conductive electrolyte - comprises a
phosphor silico-lithium sulphide complex
Patent Assignee: EVEREADY BATTERY CO INC (EVEY); UNION CARBIDE CORP (UNIC)

Inventor: AKRIDGE J R

Number of Countries: 009 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applcat No	Kind	Date	Week
EP 206339	A	19861230	EP 86108721	A	19860626	198652 B
JP 62008452	A	19870116	JP 85147143	A	19850703	198708
BR 8602998	A	19870217				198712
AU 8659329	A	19870108				198714
CA 1266086	A	19900220				199015

Priority Applications (No Type Date): US 85749774 A 19850628

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes
EP 206339 A E 14

Designated States (Regional): BE CH DE FR LI

Abstract (Basic): EP 206339 A

Ternary solid state electrolyte has a vitreous Li cation conductor
of compsn. $aX.bLi2S.Y$ where $X=P2S5$ or $SiS2$; $a=0.5-2$; $b=0.25-2$; $Y=$ one or
more O-contg. Li cpds. and where compsn. has a conductivity of at least
 0.75×10^{-4} reciprocal ohm.cm at 25 deg.C. Pref. $Y=Li2CO3$, $Li2O$,
 $LiOH$, $Li2SiO3$, $Li2SO4$ or $Li4SiO4$.

Vitreous Li cation conductor has the compsn.; $Li2SiS3$.
 $0.1875Li2CO3$. Solid state cell has an anode of Li(alloy), Na, K, Rb or
Ag and a cathode of $TiS2$, $MoS3$, $PVP + I2$, $PVP + I + TiS2$, $TiS2 + MoS3$,
 $FeS2$, $Sb2S3$ or $MnO2$. Specifically anode is Li and cathode is $TiS2$ or
 $TiS2 + MoS3$.

USE - In a solid state cell (claimed). (14pp Dwg. No. 0/0)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**